

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 316 792
A2
= US 4,931,497

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 88118802.3

⑮ Int. Cl. A61L 15/00, C08F 283/06,
C08L 51/08

⑭ Anmeldetag: 11.11.88

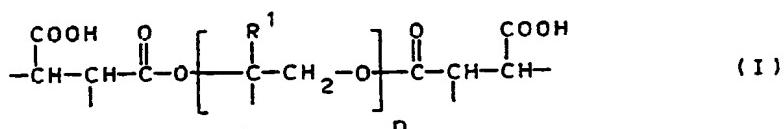
Patentanspruch für folgenden Vertragsstaat: ES.

⑯ Priorität: 13.11.87 DE 3738602

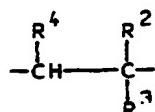
⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21⑱ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE⑲ Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)⑳ Erfinder: Engelhardt, Friedrich, Dr.
Hünfelder Strasse 20
D-6000 Frankfurt/Main 61(DE)
Erfinder: Riegel, Ulrich
Steinäckerstrasse 6
D-6000 Frankfurt/Main 61(DE)㉑ Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

㉒ Hydrophile quellbare Ppropfpolymerisate, deren Herstellung und Verwendung.

㉓ Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



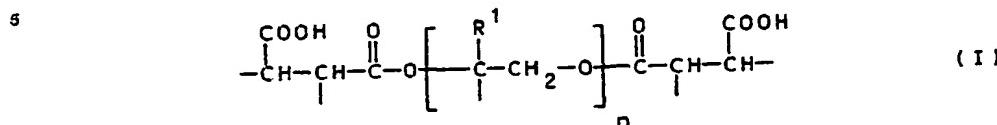
(II)

EP 0 316 792 A2

und 0,1 bis 2 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei die Reste R¹ bis R⁴ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und die als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen verwendet werden.

Hydrophile quellbare Propfpolymerate, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Propfpolymerate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



10

zu 79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



20

und zu 0,1 bis 2 Gew.% aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei n 2 bis 300.

R¹ Wasserstoff oder Methyl,

25 R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verestert sein kann, oder eine Gruppe der Formel



35

worin R⁷ für die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe steht,

R⁴ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe bedeuten,

sowie Ihre Herstellung und Verwendung als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen, zum Beispiel in Hygieneartikeln, zur Bodenverbesserung oder als Filtrationshilfsmittel.

40 Quellbare Polymere, die wässrige Lösungen absorbieren, werden für die Herstellung von Tampons, Windeln, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln sowie als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zu bekannten Absorptionsharzen dieses Typs gehören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-Propfpolymeren oder teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze.

45 Diese bekannten Polymerate zeigen durchweg Nachteile, insbesondere bei der Absorption wässriger Elektrolytlösung sowie Blut und Urin.

Bei hohem Absorptionsvermögen werden nach dem derzeitigen Stand der Technik zu geringe Gelfestigkeiten der gequollenen Polymerpartikel erreicht. Es bilden sich klebrige Massen, welche die Saugfähigkeit der damit hergestellten Produkte verschlechtern.

50 Es ist bekannt, daß durch Erhöhung der Vernetzungsdichte die Gelfestigkeit sowie die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme erhöht werden kann, dadurch jedoch gleichzeitig die Absorptionskapazität herabgesetzt wird. Diese Vorgehensweise ist insofern unerwünscht als die Absorptionskapazität die wichtigste Eigenschaft des Polymeren ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, modifizierte, Polymere, die wässrige Lösungen absorbieren,

bereitzust ilen, welche eine hohe Absorptionsrate aufweisen und dabei im gequollenen Zustand nicht klebende Hydrogelpartikel hoher Gelfestigkeit bilden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das gewünschte Eigenschaftsprofil durch die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisate erreicht wird, da deren makromolekulares Netzwerk physikalisch eine Erhöhung der Gelfestigkeit oder Gelstärke des gequollenen Polymeren sowie eine verbesserte Elektrolyttoleranz bewirkt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Produkte bestehen zu 0,5 bis 15 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, 84 bis 99 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel II und 0,1 bis 1,8 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Produkte bestehen zu 1 bis 10,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, 88 bis 98,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel II und 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind.

In den erfindungsgemäßen Ppropfcopolymerisaten können die Reste der allgemeinen Formel I alle exakt die gleiche Struktur haben, sie können sich jedoch auch hinsichtlich des Restes R¹ und/oder der Zahl n voneinander unterscheiden. So können sich bezüglich R¹ Wasserstoff und Methyl in statistischer Weise abwechseln, es können aber auch größere Polymerabschnitte aufeinander folgen, in denen R¹ jeweils nur Wasserstoff oder nur Methyl bedeutet.

In den Resten der allgemeinen Formel II bedeutet R² bevorzugt Wasserstoff oder Methyl. R³ steht bevorzugt für die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe. Besonders bevorzugt ist die Carboxylgruppe. R⁴ bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

Die genannten vernetzenden Strukturen können sich von allen geeigneten Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ableiten.

Geignete Monomere sind beispielsweise Verbindungen, die mindestens zwei Alkenylgruppen, zum Beispiel Vinyl oder Allyl, oder mindestens zwei Alkenoylgruppen, zum Beispiel Acrylat oder Methacrylat, enthalten.

Bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen von Monomeren ab, die 2, 3 oder 4 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

Besonders bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen von Bisacrylamidoessigsäure, Trimethylolpropantriacrylat oder Tetraallyloxyethan ab.

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Ppropfpolymerisate sind solche, in denen mehrere der oben genannten bevorzugten oder besonders bevorzugten Merkmale enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisate können durch bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15-50%ige wäßrige Lösungen der Comonomeren mit bekannten geeigneten Katalysatorsystemen ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Bios Final Rep. 363.22; Makromol. Chem. 1, 169 (1947) polymerisiert.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 130 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 100 °C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert. Butyl-hydroperoxid, Methyl-ethyl-keton-peroxid, Cumol-hydroperoxid, Azoverbindungen wie Azo-di-Iso-butyro-nitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie (NH₄)₂S₂O₈ oder K₂S₂O₈ oder H₂O₂ gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, und Eisen-II-Sulfat oder Redoxsysteme, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus Insäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der deutschen Patentschrift 1301566 beschrieben sind. Pro 100 g Gesamtmonomeren werden in der Regel 0,03 bis 2 g des Polymerisationsinitiators eingesetzt.

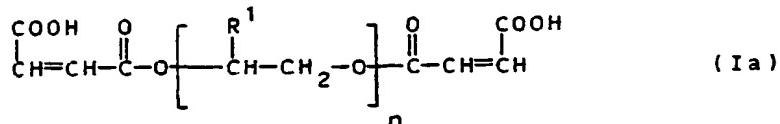
Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich von 50-130 °C, vorzugsweise 70-100 °C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Die auf diesem Wege hergestellten, in Form wäßriger Gallerien vorliegenden erfindungsgemäßen Copolymerisate können nach mechanischer Zerkleinerung mit geeigneten Apparaten durch bekannte Trocknungsverfahren in fester Form erhalten werden und zum Einsatz gelangen.

Zweckmäßigerweise werden somit erfindungsgemäße Ppropfpolymerisate erhalten, wenn 0,5 bis 20

Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 15, insbesondere 1 bis 10,5 Gew.%, iner Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel Ia

5



10

oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon, 79 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 84 bis 99, insbesondere 88 bis 98,5 Gew.%, einer ungesättigten Säure der allgemeinen Formel IIa

15



20

oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon und 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,8, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.%, eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, wobei die Reste R¹ bis R⁴ und die Zahl n die oben genannten Bedeutungen haben, unter den Bedingungen der Gelpolymerisation umgesetzt werden.

25

Die Polyalkylenoxidverbindungen der allgemeinen Formel Ia können durch eine einfache Veresterrungsreaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und Polyalkylenoxiden erhalten werden. Geeignete Polyalkylenoxide sind zum Beispiel Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymeren aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid-blöcken sowie statistische Ethylen/Propylenoxid-Copolymere.

30

Die Monomeren der Formel IIa sind bekannte Verbindungen, wie zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und Vinylphosphonsäure sowie deren Halbester.

35

Die als Vernetzer eingesetzten polyolefinischen Monomere sind gängige Produkte. Beispiele sind Bisacrylamidoessigsäure, Trimethylolpropantriacetat und Tetraallyloxyethan.

40

Die erfindungsgemäß Ppropfpolymerate eignen sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen, so daß sie vorteilhaft als wasserzurückhaltendes Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, als Filtrationshilfsmittel und besonders als saugfähige Komponente in Hygieneartikeln wie Windeln, Tampons oder Damenbinden eingesetzt werden können.

Die folgenden Beispiele 1 bis 13 veranschaulichen die Herstellung erfindungsgemäßer Ppropfpolymerate.

45

Beispiel 1 :

In einen durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylenelmer mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 5169 g E-Wasser vorgelegt, 1000 g Natriumbicarbonat darin dispergiert und langsam 1888 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Überschäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 12 - 10 °C abkühlt. Es werden nun 100 g des als Ppropfgrundlage dienenden Umsetzungsproduktes gemäß Beispiel a (siehe unten), 12 g Trimethylolpropantriacylat und 10 g eines Natrium-Diisooctylsulfosuccinates (Rewopol V 2133 der Firma REWO, Steinau) zugegeben. Bei einer Temperatur von 10 - 12 °C werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g 2,2'-Azobisisimidinopropan-Dihydrochlorid, gelöst in 20 g Wasser, 4,4 g Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 170 g Wasser, und 6 g Natriumpyrosulfit, gelöst in 120 g Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85 °C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei Temperaturen über 80 °C getrocknet und gemahlen.

Das vorstehend beschriebene Produkt wurde in herkömmlicher Weise in eine Babywindel eingearbeitet und zeichnete sich hier durch eine besonders gute Flüssigkeitsretention aus.

Herstellung der Ppropgrundlagen:

Beispiel a:

- 5 In 345 g eines Blockcopolymeren aus 1,6 mol Propylenoxid und 0,2 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 65, werden unter Rühren bei Raumtemperatur 39,2 g Maleinsäureanhydrid eingetragen und diese Mischung unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Das Maleinsäureanhydrid löst sich dabei unter schwach exothermer Reaktion auf, es entsteht eine klare schwach gelblich gefärbte Lösung.
- 10 In analoger Weise wurden folgende Umsetzungsprodukte hergestellt:

Beispiel b:

- 15 488 g eines Copolymeren aus 1,4 mol Propylenoxid und 0,45 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 46 sowie 39,2 g Maleinsäureanhydrid.

Beispiel c:

- 20 311,8 g eines Copolymeren aus 1,05 mol Propylenoxid und 0,9 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 36 sowie 19,6 g Maleinsäureanhydrid.

Beispiel d:

- 330 g eines Copolymeren aus 0,35 mol Propylenoxid und 1,82 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 17 sowie 9,8 g Maleinsäureanhydrid.

Beispiel e:

- 30 300 g Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von 300 und 196 g Maleinsäureanhydrid. Während der gesamten Reaktionszeit wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet.

Beispiel f:

- 35 300 g Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von 1500 und 39,2 g Maleinsäureanhydrid. Während der gesamten Reaktionszeit wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet.

Beispiel g:

- 40 350 g Propylenglykol mit einem Molgewicht von 1750 und 39,2 g Maleinsäureanhydrid. Während der gesamten Reaktionszeit wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet.

Beispiel 2:

- 45 In einem 10 Liter-Kunststoffeimer werden 4419 g Eis und 1888 g Acrylsäure vorgelegt und langsam 1573 g NaOH 50%ig zudosiert, anschließend 100 g des als Ppropgrundlage dienenden Umsetzungsproduktes gemäß Beispiel 1a, 12 g Bisacrylamidoessigsäure, dispergiert in 100 g Wasser und durch Zugabe von NaOH gelöst und auf pH 6 eingestellt, und 10 g Rewopol V 2133 zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 20 °C eingestellt und anschließend mit den Initiatoren, ein Redoxsystem bestehend aus 6 g Kaliumperoxydisulfat, gelöst in 170 g Wasser, und 0,15 g Ascorbinsäure, gelöst in 120 g Wasser, versetzt und ohne Rühren stehen gelassen. Das durch Polymerisation entstehende Gel wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei Temperaturen über 80 °C getrocknet und gemahlen.

Beispiel 3:

In ein m 10 Liter-Polyethylenimer werden 5250 g E-Wasser, 1888 g Acrylsäure und 100 g des als Ppropfgrundlage dienenden Umsetzungsproduktes gemäß Beispiel 1a vorgelegt. Es werden 12 g Tetraallyloxyethan und 10 g Rewopol V 2133 eingerührt. Nach Einstellen der Reaktionslösung auf 18 - 20 °C werden die Initiatoren, 6 g Kaliumperoxidisulfat in 170 g Wasser und 0,2 g Ascorbinsäure in 20 g Wasser nacheinander zugegeben und das Reaktionsgefäß gut isoliert ohne Rühren stehen gelassen. Nach einsetzender Reaktion steigt die Temperatur bis auf ca. 90 °C an, und es entsteht ein festes Gel. Dieses wird mechanisch durch einen Extruder zerkleinert, dem kontinuierlich 1555 g NaOH 50%ig zudosiert werden, wobei teilweise Verdampfung des Wassers erfolgt. Das flockige Polymer wird anschließend bei Temperaturen über 80 °C endgetrocknet und gemahlen.

Weitere Beispiele zur Herstellung erfundungsgemäßer Ppropfpolymerivate gemäß der hier beschriebenen Beispiele 1 und 2 sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Die Mengenangaben bedeuten Gewichts% bezogen auf Gesamtmonomeranteil.

Folgende Abkürzungen werden benutzt:

AS:	Acrylsäure
MAS:	Methacrylsäure
CTS:	Crotonsäure
VPS:	Vinylphosphonsäure
VPE:	Vinylphosphonsäurehalbester
AMPS:	2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure
AMPP:	2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure
BAAE:	Bisacrylamidoessigsäure
TMPTA:	Trimethylolpropantriacetat
TAE:	Tetraallyloxyethan

30

35

40

45

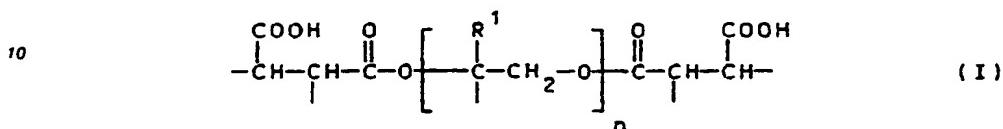
50

55

Beispiel	hergestellt analog Beispiel	AS		MAS		AMPP		VPS		VPE		CTS		Piroplgrundlage		BAAE		TMPTA		TAE		Neutralisationsgrad	
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
4	1	94,4										19	5		0,6					45			
5	1	94,4										1d	5		0,6					45			
6	1	89,4										1d	10	5	0,6					45			
7	1	94,4										1e	5		0,6					45			
8	1	94,4										1c	5		0,6					45			
9	1	94,4										1b	5		0,6					45			
10	1	88,5										1b	10		1,5					70			
11	1	94,4										1f	5		0,8					45			
12	2	89,4										1a	10	0,6						75			
13	2	89,4										1a	10		0,6					78			
14	1	98,4										1c	1		0,6					45			
15	1	70,0	10,0	9,5								1d	10		0,5					48			
16	2	65,0	25,0	4,0								1c	5	1,0	0,8					45			
17	2	75,0	5,0	4,2								1c	5	0,5	0,8					60			
18	2	85,0	5,0	4,5								1c	5	0,5	0,8					70			
19	1	72,0	20,0	4,2								1b	3	0,8						80			
20	1	81,0	10,0	4,0								1c	4		1,0					38			
21	2	90,0	4,6									1c	5							25			
22	2	79,0	19,0	5,0								1f	1							40			
23	1	72,0	19,3	1,0								1c	3							48			
24	1	90,0										1c	8							32			

Ansprüche

5 1. Hydrophile, quellbare Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 G w.% aus Resten der allgemeinen Formel I



15 79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



25 und 0,1 bis 2 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei
n 2 bis 300.

30 R¹ Wasserstoff oder Methyl,
R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verestert sein kann, oder eine Gruppe der Formel



40 worin R⁷ für die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe steht,
R⁴ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe bedeuten.

2. Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in statistischer Verteilung zu 1 bis 10,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, zu 88 bis 98,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel II und zu 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen bestehen.

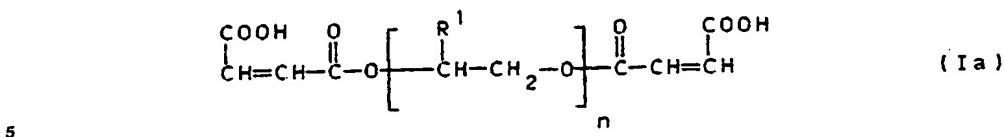
45 3. Ppropfpolymerisate gemäß Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reste der allgemeinen Formel I hinsichtlich des Restes R¹ und/oder der Zahl n voneinander unterscheiden.

4. Ppropfpolymerisate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Resten der allgemeinen Formel II R² Wasserstoff oder Methyl, R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe und R⁴ Wasserstoff bedeuten.

50 5. Ppropfpolymerisate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Resten der allgemeinen Formel II R³ die Carboxylgruppe bedeutet.

6. Ppropfpolymerisate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich die vernetzenden Strukturen von Monomeren mit mindestens zwei Alkenylgruppen oder mindestens zwei Alkenoylgruppen, insbesondere von Bisacrylamidoessigsäure, Trimethylolpropantriacylat oder Tetraallyoxyethan ableiten.

55 7. Verfahren zur Herstellung der in den Ansprüchen 1 bis 6 beanspruchten Ppropfpolymerisate, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 15, insbesondere 1 bis 10,5 Gew.%, einer Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel I a



oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsalz davon, 79 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 84 bis 99, insbesondere 88 bis 98,5 Gew.%, einer ungesättigten Säure der allgemeinen Formel II a



15

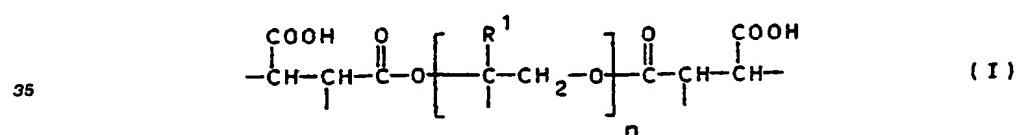
oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsalz davon, und 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,8, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.%, eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen unter den Bedingungen der Gelpolymerisation umgesetzt werden.

20 8. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 6 beanspruchten Ppropfpolymerisate als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen.

9. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 6 beanspruchten Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfpolymerisate in Hygieneartikeln wie Windeln, Tampons oder 25 Damenbinden eingesetzt werden.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

30 1. Verfahren zur Herstellung hydrophiler, quellbarer Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



40 40 79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



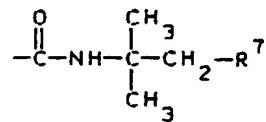
50 und 0,1 bis 2 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei n 2 bis 300.

55 R¹ Wasserstoff oder Methyl,

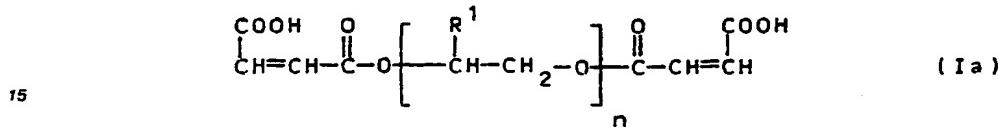
R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis

4 Kohlenstoffatomen verestert sein kann, oder eine Gruppe der Formel



worin R^7 für die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe steht,
 R⁴ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 20
 10 Gew.% einer Poly alkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel I a



oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon, 79 bis 99 Gew. % einer ungesättigten Säure der
 20 allgemeinen Formel II a



oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon, und 0,1 bis 2 Gew. % eines Monomeren mit mindestens
 30 zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen unter den Bedingungen der Gelpolymerisation umgesetzt
 werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfpolymerisate in statistischer
 Verteilung zu 1 bis 10,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, zu 88 bis 98,5 Gew.% aus Resten
 der allgemeinen Formel II und zu 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen bestehen.

35 3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reste der
 allgemeinen Formel I hinsichtlich des Restes R¹ und/oder der Zahl n voneinander unterscheiden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den
 Resten der allgemeinen Formel II R² Wasserstoff oder Methyl, R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe
 oder die Phosphonylgruppe und R⁴ Wasserstoff bedeuten.

40 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den
 Resten der allgemeinen Formel II R³ die Carboxylgruppe bedeutet.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich die
 vernetzenden Strukturen von Monomeren mit mindestens zwei Alkenylgruppen oder mindestens zwei
 45 Alkenoylgruppen, insbesondere von Bisacrylamidoessigsäure, Trimethylolpropantriacrylat oder Tetraally-
 loxyethan ableiten.

7. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Ppropfpolymerisate als Absorptionsmittel
 für Wasser und wässrige Lösungen.

50 8. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 7,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfpolymerisate in Hygieneartikeln wie Windeln, Tampons oder
 Damenbinden eingesetzt werden.



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 316 792 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88118802.3

(51) Int. Cl. 5: A61L 15/00, C08F 283/06,
C08L 51/08

(22) Anmeldetag: 11.11.88

(30) Priorität: 13.11.87 DE 3738602

(71) Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

(72) Erfinder: Engelhardt, Friedrich, Dr.
Hünfelder Strasse 20
D-6000 Frankfurt/Main 61(DE)
Erfinder: Riegel, Ullrich
Steinäckerstrasse 6
D-6000 Frankfurt/Main 61(DE)

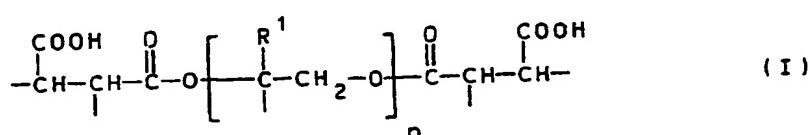
(54) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(74) Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

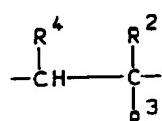
(58) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 27.02.91 Patentblatt 91/09

(52) Hydrophile quellbare Ppropfpolymerisate, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



(II)

EP 0 316 792 A3

und 0,1 bis 2 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei die Reste R¹ bis R⁴ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und die als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen verwendet werden.



Eur päisches
Patentamt

**EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 8802

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 006 605 (UNION CARBIDE CORPORATION) * Seite 8, Zeilen 8 - 15 ** Seite 9, Zeilen 14 - 25 @ Seite 9, Zeilen 33 - 37 @ Seite 12, Zeilen 24 - 30 @ Seite 14, Zeile 29 - Seite 16, Zeile 16 ** Ansprüche * -----	1,4-7	C 08 F 283/06 A 61 L 15/00 C 08 L 51/08
A	EP-A-0 011 833 (UNION CARBIDE CORPORATION) * Seite 3, Zeilen 1 - 20; Ansprüche * -----	1	
A	DE-A-3 401 813 (OKURA KOGYO K K) * Ansprüche * Beispiele * -----	1	
A	LU-A-5 626 5 (THE QUAKER OATS COMPANY) * Seite 2, Zeilen 29 - 38; Ansprüche * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C 08 F A 61 L C 08 L			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17 Dezember 90	IRAEGUI RETOLAZA E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D: in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A: technologischer Hintergrund		L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O: nichtschriftliche Offenbarung		S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P: Zwischenliteratur			
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			